

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 59/18 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880015360.1

[43] 公开日 2010 年 3 月 24 日

[11] 公开号 CN 101679603A

[22] 申请日 2008.4.22

[21] 申请号 200880015360.1

[30] 优先权

[32] 2007. 5. 9 [33] US [31] 60/928,482

[86] 国际申请 PCT/US2008/061163 2008.4.22

[87] 国际公布 WO2008/140906 英 2008.11.20

[85] 进入国家阶段日期 2009.11.9

[71] 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根

[72] 发明人 莫里斯·乔尔·马克斯

考特尼·劳伦斯·施尔曼

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

代理人 陈 平

权利要求书 2 页 说明书 33 页 附图 7 页

[54] 发明名称

含有过量环氧树脂的环氧热固性组合物及其
制备方法

[57] 摘要

在一个方面，本发明所公开的实施方案涉及一种用于固化热固性组合物的方法，所述方法包括：使包含环氧树脂、环氧-反应性化合物和催化剂的可固化组合物反应以形成具有未反应的环氧基和仲羟基的中间产物，在所述可固化组合物中存在化学计量过量的环氧树脂；以及通过所述催化剂催化，将所述未反应的环氧基和仲羟基的至少一部分醚化，以形成热固性组合物。

1. 一种用于固化热固性组合物的方法，所述方法包括：

使包含环氧树脂、环氧-反应性化合物和催化剂的可固化组合物反应以形成具有未反应的环氧基和仲羟基的中间产物，在所述可固化组合物中存在化学计量过量的环氧树脂；

通过所述催化剂催化，将所述未反应的环氧基和仲羟基的至少一部分醚化，以形成热固性组合物。

2. 权利要求1所述的方法，其中所述反应包括所述环氧树脂与所述环氧-反应性化合物反应。

3. 权利要求1或权利要求2所述的方法，其中所述可固化组合物包含约10%至约1000%化学计量过量的所述环氧树脂。

4. 权利要求1至3中任何一项所述的方法，其中所述催化剂是咪唑。

5. 一种热固性组合物，所述热固性组合物包含化学计量过量的环氧树脂、环氧-反应性化合物和催化剂的反应产物，其中所述化学计量过量的环氧树脂已经基本上反应。

6. 权利要求5所述的热固性组合物，其中所述热固性组合物的玻璃化转变温度 (T_g)比使用平衡化学计量形成的类似的环氧树脂基的组合物的玻璃化转变温度 (T_g)高，所述的玻璃化转变温度(T_g)是通过DSC测量的。

7. 权利要求5或权利要求6所述的热固性组合物，所述热固性组合物还包含填料、纳米填料、表面活性剂、增韧剂和增粘剂中的至少一种。

8. 权利要求5至7中任何一项的热固性组合物，其中所述热固性组合物的断裂韧性为至少 $1.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

9. 权利要求5至8中任何一项的热固性组合物，其中所述热固性组合物的密度低于 1.18 g/cc 。

10. 权利要求5至9中任何一项的热固性组合物，其中所述热固性组合物的拉伸模量为至少 3000 MPa 。

11. 一种用于形成复合材料的方法，所述方法包括：

将可固化组合物设置在基底上，其中所述可固化组合物包含环氧树脂、环氧-反应性化合物和催化剂，在所述可固化组合物中存在化学计量过

量的环氧树脂；

使所述环氧树脂与所述环氧-反应性化合物反应，以形成具有未反应的环氧基和仲羟基的中间产物；

通过所述催化剂催化，将所述未反应的环氧基和仲羟基的至少一部分醚化，以形成热固性组合物。

12. 权利要求 11 所述的方法，其中所述可固化组合物包含约 10%至约 1000% 化学计量过量的所述环氧树脂。

含有过量环氧树脂的环氧热固性组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明所公开的实施方案总体上涉及环氧热固性组合物。更具体地,本发明所公开的实施方案涉及具有改善的韧性和/或更高耐热性的环氧热固性组合物。

背景技术

[0002] 环氧树脂是最广泛使用的工程树脂之一,并且对于它们在具有高强度纤维的复合材料中的用途是熟知的。环氧树脂形成玻璃状网状物,表现优异的耐腐蚀和耐溶剂性,良好的粘合力、合理高的玻璃化转变温度以及适当的电性质。不幸的是,具有较高玻璃化转变温度 ($>100^{\circ}\text{C}$) 的交联玻璃状环氧树脂是脆性的。高玻璃化转变温度环氧树脂的差的抗冲强度限制了环氧树脂(epoxies)作为结构材料以及在复合材料中的使用。

[0003] 交联环氧树脂的抗冲强度、断裂韧性、延展性以及大部分的其它物理性质都由环氧树脂和硬化剂的化学结构以及比率、由任何所添加的宏观填料、增韧剂和其它添加剂,以及由所使用的固化条件控制。包括环氧树脂在内的热固性树脂的典型性能需求包括高的软化点($>200^{\circ}\text{C}$)、低的可燃性、耐水解性、耐化学和溶剂性以及介电刚性(dielectric rigidity)。

[0004] 环氧配方典型地大致包含化学计量量的环氧树脂,通常具有少量的过量环氧树脂(epoxy)。含有过量环氧树脂的配方通常不固化到使过量的环氧树脂反应,因而留下环氧树脂在已固化的组合物中充当增塑剂的作用,因而通常地导致固化树脂的所需强度、粘合力、吸湿性、耐溶剂性和电性质下降。

[0005] 例如,美国专利申请公布 2005021565 公开了一种光固化性和热固性树脂组合物,其中不优选少于 0.6 当量的环氧基团比率,因为残留的羧基将使电绝缘性和耐碱性下降。相反,超过 2.0 当量的环氧基团比率也

是不优选的，因为过量的环氧树脂起着增塑剂的作用，结果，涂布膜的强度将下降。

[0006] 类似地，美国专利 7,060,786 和 6,808,819 公开了将环氧基团与酚式羟基的比率控制在 0.7 至 1.3 的比率之内，优选控制为 0.8 至 1.2，可以使得未反应的残留物最少，因此抑制粘合力、吸湿性和电性质的随时间下降。美国专利 6,949,19 披露，如果太多的环氧基团可获得，则过量的环氧树脂提高了弹性模量，这对于形成挠性聚酰亚胺树脂组合物是不适合的。

[0007] 美国专利 6,469,074 公开了一种含有氰酸酯、环氧树脂和酸酐的组合物。'074 专利还表明，过量环氧树脂将保持未反应的，导致玻璃化转变温度降低，吸湿性增加，热膨胀系数增大，并且可以具有劣化的热周期和回流可靠性。

[0008] 美国专利 4,393,181 公开了，在可固化组合物中可以使用至多 100%过量的环氧树脂或固化剂。类似地，美国专利 4,076,764 公开了可以使用至多 25%过量的环氧树脂或固化剂。然而，这些专利都没有公开过量环氧树脂的反应。

[0009] 美国专利 4,181,784 公开了一种涂布组合物，并且在背景技术中，论述了授权给 Khanna 的美国专利 3,969,979 和 4,018,848 教导不要使用过量环氧树脂。Khanna 的组合物由环氧型磷酸酯和与磷酸酯反应的多元醇等构成，所述环氧磷酸酯由环氧树脂和磷酸形成。这些组合物具有过量的环氧树脂，目的在于消除固化反应之后的过量酸催化剂。Khanna 在实施例中教导了，如果所得到的固化树脂被加热至更高的温度，则过量的环氧树脂与过量的羟基官能度反应，产生进一步的醚交联。'784 专利指出，这些交联对于固化树脂的耐久性具有有害作用。此外，过量环氧树脂的固化需要高温并且进行缓慢，而没有催化剂的益处，因为它们在低温固化过程中被消耗。

[0010] 因此，需要韧性得到改善和/或耐热性更高的环氧热固性树脂。

发明概述

[0011] 在一个方面, 本发明所公开的实施方案涉及一种用于固化热固性组合物的方法, 所述方法包括: 将包含环氧树脂、环氧-反应性化合物和催化剂的可固化组合物反应, 在所述可固化组合物中存在化学计量过量的环氧树脂; 以形成具有未反应的环氧基和仲羟基的中间产物; 以及通过催化剂的催化, 将至少一部分的未反应的环氧基和仲羟基醚化, 以形成热固性组合物。尽管涉及“中间”产物进行了描述, 但是中间产物并不需要是可分离的, 并且术语“中间”具体地意欲包括中间产物是不可分离的情况。

[0012] 另一方面, 本发明所公开的实施方案涉及一种用于形成复合材料的方法: 所述方法包括: 将可固化组合物设置在基底上, 其中所述可固化组合物包含环氧树脂、环氧-反应性化合物和催化剂, 在所述可固化组合物中存在化学计量过量的环氧树脂; 将环氧树脂与环氧-反应性化合物反应以形成具有未反应的环氧基和仲羟基的中间产物; 以及通过催化剂的催化, 将至少一部分的未反应的环氧基和仲羟基醚化, 以形成热固性组合物。

[0013] 其它方面和优点将从下面的描述和后附权利要求中变得明显。

附图简述

[0014] 图 1 比较了具有过量未反应环氧基团的环氧树脂和根据本发明公开的实施方案的环氧树脂的链式增长网状物(CEN)的 NMR 谱图。

[0015] 图 2 是说明根据本发明公开的实施方案的各种环氧树脂的烷基醚支化水平的图。

[0016] 图 3 是说明根据本发明公开的实施方案的 CEN 的动力学的图。

[0017] 图 4 是具有过量未反应的环氧基团的环氧树脂和根据本发明公开的实施方案的环氧树脂的玻璃化转变温度的比较。

[0018] 图 5 是具有过量未反应环氧基团的环氧树脂与根据本发明公开的实施方案的环氧树脂的密度的比较。

[0019] 图 6 和 7 是具有过量未反应环氧基团的环氧树脂与根据本发明公开的实施方案的环氧树脂的动态力学温度分析数据的图解比较。

[0020] 图 8 是具有过量未反应环氧基团的环氧树脂与根据本发明公开的实施方案的环氧树脂的降解温度的比较。

[0021] 图 9 是具有过量未反应环氧基团的环氧树脂与根据本发明公开的实施方案的环氧树脂的 CTE 的比较。

[0022] 图 10 是具有过量未反应环氧基团的环氧树脂与根据本发明公开的实施方案的环氧树脂的断裂韧性的比较。

[0023] 图 11 和 12 比较了仅有酚的 CEN 和根据本发明公开的实施方案的环氧树脂的张力屈服值。

具体实施方式

[0024] 有利地并且令人惊奇地，本发明人已经发现，使用含有过量环氧基团的环氧树脂组合物，可以形成具有改善的韧性和/或更高耐热性的热固性组合物。在一方面，本发明所公开的实施方案涉及具有改善的韧性的环氧热固性组合物。在另一方面，本发明所公开的实施方案涉及具有更高耐热性的环氧热固性组合物。本发明所公开的热固性组合物可以包括化学计量过量的环氧树脂和环氧-反应性化合物(固化剂)的反应产物，其中在环氧树脂和固化剂的反应之后，过量环氧树脂已经被基本上反应/醚化。

[0025] 通过将包含化学计量过量的环氧树脂、环氧-反应性化合物和催化剂的可固化组合物固化，可以形成具有改善的韧性和/或更高耐热性的热固性组合物。环氧树脂可以与环氧反应性化合物反应，随后，过量环氧基团可以反应以形成另外的交联基团。

[0026] 在本发明所公开的一些实施方案中，可固化组合物可以包含化学计量过量的环氧树脂、环氧-反应性化合物和催化剂。环氧树脂可以与环氧-反应性化合物反应。随后，过量环氧基团可以反应以形成另外的交联。过量环氧基团的随后反应可以被催化剂催化。通过随后使过量环氧基团反应，所得到的固化组合物的一些实施方案可以具有更低的堆积密度；其它实施方案可以具有更高的断裂韧性，而另一些实施方案可以具有更高的耐热性。通过使用共-反应性的固化剂，可以避免在过量环氧基团的固化过程中环氧热固性的显著劣化。

[0027] 在一些实施方案中，本发明所公开的可固化组合物可以包括至多 2000%化学计量过量的环氧树脂。在其它实施方案中，在本发明中所公开的可固化组合物可以包含的化学计量过量的环氧树脂为 5%至 1500%；

在其它实施方案中,为 10%至 1000%;在其它实施方案中,为 20%至 750%;在另外其它实施方案中,为 50%至 500%。

[0028] 本发明所描述的环氧网状物可以通过两种反应机理制备。第一种反应机理是环氧树脂与一些类型的共反应性硬化剂比如胺或酚化合物的反应,典型地产生仲羟基,所述共反应性硬化剂被化学计量结合到聚合物网状物中。第二反应机理是环氧树脂的醚化反应,比如通过仲羟基与环氧树脂(epoxy)的反应。醚化反应典型地低于硬化剂和环氧树脂的反应,并且可以使用路易斯碱比如咪唑进行催化。已经发现,包括过量环氧树脂的醚化反应在内的顺序反应或至少部分顺序的反应可以导致环氧热固性性质的改善。

[0029] 如上所述,本发明的方法和组合物的实施方案可以包含环氧树脂、固化剂/硬化剂(环氧-反应性化合物)和催化剂。另外,本发明的组合物可以包含各种添加剂和其它改性剂,比如链增长剂,流动改性剂和溶剂。这些中的每一种都将在下文中进行更详细的描述,之后描述本发明的所述的反应和热固性组合物的实例。

[0030] 环氧树脂

[0031] 在本发明所公开的实施方案中使用的环氧树脂可以不同,并且包括常规和商购的环氧树脂,可以单独使用或两种以上组合使用,包括例如,酚醛清漆树脂、异氰酸酯改性的环氧树脂和羧酸酯加合物等。在选择用于本发明所公开的组合物的环氧树脂时,不仅应当考虑最终产品的性质,而且还应当考虑可能影响树脂组合物的加工的粘度和其它性质。

[0032] 环氧树脂组分可以是任何类型的在模塑组合物中使用的环氧树脂,包括任何含有一个或多个反应性环氧乙烷基团的物质,在本发明中,所述环氧乙烷基团被称为“环氧基团”或“环氧官能度”。可用于本发明所公开的实施方案中的环氧树脂可以包括单官能的环氧树脂、多个-或多-官能环氧树脂,以及它们的组合。单体和聚合物的环氧树脂可以是脂族、脂环族、芳族或杂环的环氧树脂。聚合物环氧树脂包含具有末端环氧基团的线型聚合物(例如,聚氧化烯二醇的二环氧甘油醚),聚合物骨架的环氧乙烷单元(例如,聚丁二烯聚环氧化物)和具有侧基环氧基团的聚合物(比如,甲基丙烯酸缩水甘油酯聚合物或共聚物)。环氧树脂可以是纯的化合物,但通

常是每个分子中含有一个、两个或更多个环氧基团的化合物。在一些实施方案中,环氧树脂还可以包含反应性-OH基,它可以在更高的温度与酸酐、有机酸、氨基树脂、酚醛树脂反应,或与环氧基团(被催化时)反应而产生另外的交联。

[0033] 通常地,环氧树脂可以是缩水甘油酯化的树脂、脂环族树脂、环氧化的油等等。缩水甘油酯化的树脂通常是缩水甘油醚比如表氯醇和以下化合物的反应产物:双酚化合物如双酚 A; C₄至 C₂₈烷基环氧甘油醚; C₂至 C₂₈烷基-和链烯基-缩水甘油酯; C₁至 C₂₈烷基-、单-和多-苯酚缩水甘油醚;多元酚的多缩水甘油醚,所述多元酚比如是邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、4,4'-二羟基二苯基甲烷(或双酚 F)、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、4,4'-二羟基二苯基二甲基甲烷(或双酚 A)、4,4'-二羟基二苯基甲基甲烷、4,4'-二羟基二苯基环己烷、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基丙烷、4,4'-二羟基二苯基砹和三(4-羟基苯基(phynyl))甲烷;上述二酚的氯化 and 溴化产物的多缩水甘油醚;酚醛清漆的多缩水甘油醚;通过将芳族含氢羧酸(hydrocarboxylic acid)与二卤代烷烃或二卤代二烷基醚的盐酯化而获得的二酚的醚进行酯化而获得的二酚的多缩水甘油醚;通过将酚和含有至少两个卤素原子的长链卤代链烷烃缩合而获得的多酚的多缩水甘油醚。可用于本发明所公开的实施方案中的环氧树脂的其它实例包括双-4,4'-(1-甲基亚乙基)酚二环氧甘油醚以及(氯甲基)环氧乙烷双酚 A 二环氧甘油醚。

[0034] 在一些实施方案中,环氧树脂可以包含缩水甘油醚型;缩水甘油-酯型;脂环族型;杂环型,以及卤代环氧树脂等。合适的环氧树脂的非限制性实例可以包括甲酚酚醛清漆环氧树脂、苯酚酚醛清漆环氧树脂、联苯环氧树脂、对苯二酚环氧树脂、芪环氧树脂,以及它们的混合物和组合。

[0035] 合适的多环氧化合物可以包括间苯二酚二环氧甘油醚(1,3-双-(2,3-环氧丙氧基)苯)、双酚 A 的二环氧甘油醚(2,2-双(对-(2,3-环氧丙氧基)苯基)丙烷)、三缩水甘油基对-氨基苯酚(4-(2,3-环氧丙氧基)-N,N-双(2,3-环氧丙基)苯胺)、溴代双酚 A 的二环氧甘油醚(2,2-双(4-(2,3-环氧丙氧基)3-溴-苯基)丙烷)、双酚 F 的二环氧甘油醚(2,2-双(对-(2,3-环氧丙氧基)苯基)甲烷)、间-和/或对-氨基苯酚的三缩水甘油醚(3-(2,3-环氧丙氧基)N,N-双(2,3-环氧丙基)苯胺)以及四缩水甘油基亚甲基二苯胺(N,N,N',N'-四(2,3-环

氧丙基)4,4'-二氨基二苯基甲烷), 以及两种以上的多环氧化合物的混合物。被发现可用的环氧树脂的更详尽的列举可以在 Lee, H.和 Neville, K.的环氧树脂手册(*Handbook of Epoxy resins*)中找到, 该手册由 McGraw-Hill Book 公司在 1982 重新发行。

[0036] 其它合适的环氧树脂包括基于芳族胺和表氯醇的多环氧化合物, 比如 N,N'-二缩水甘油基-苯胺; N,N'-二甲基-N,N'-二缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷; N,N,N',N'-四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯基甲烷; N-二缩水甘油基-4-氨基苯基缩水甘油醚; 和双-4-氨基苯甲酸 N,N,N',N'-缩水甘油基-1,3-亚丙基酯。环氧树脂还可以包括以下物质中的一种或多种的缩水甘油基衍生物: 芳族二胺、芳族一伯胺, 氨基苯酚、多元酚、多元醇、多羧酸。

[0037] 可用的环氧树脂包括例如多元醇的多缩水甘油醚, 所述多元醇比如是乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、1,5-戊二醇、1,2,6-己烷三醇、甘油和 2,2-双(4-羟基环己基)丙烷; 以及脂族和芳族多羧酸的多缩水甘油醚, 所述脂族和芳族多羧酸比如是例如草酸、琥珀酸、戊二酸、对苯二甲酸、2,6-萘二甲酸和二聚亚油酸; 多酚的多缩水甘油醚, 所述多酚比如是例如双-酚 A、双-酚 F、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、1,1-双(4-羟基苯基)异丁烷和 1,5-二羟基萘; 具有丙烯酸酯或氨基甲酸酯部分的改性环氧树脂; 以及酚醛清漆树脂。

[0038] 环氧化合物可以是环状脂族或脂环族环氧化物。环状脂族环氧化物的实例包括二羧酸的环状脂族酯的二环氧化物, 比如是双(3,4-环氧环己基甲基)草酸酯、双(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯、双(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯、双(3,4-环氧环己基甲基)庚二酸酯; 乙烯基环己烯二环氧化物; 柠檬烯二环氧化物; 二环戊二烯二环氧化物; 等。二羧酸的环状脂族酯的其它合适的二环氧化物描述于例如美国专利 2,750,395 中。

[0039] 其它的环状脂族环氧化物包括 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯, 比如 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯; 3,4-环氧-1-甲基环己基-甲基-3,4-环氧-1-甲基环己烷羧酸酯; 酸 6-甲基-3,4-环氧环己基甲基甲基-6-甲基-3,4-环氧环己烷羧酯; 3,4-环氧-2-甲基环己基甲基-3,4-环氧-2-甲基环己烷羧酸酯; 3,4-环氧-3-甲基环己基-甲基-3,4-环氧-3-甲基环己

烷羧酸酯；3,4-环氧-5-甲基环己基-甲基-3,4-环氧-5-甲基环己烷羧酸酯等。其它合适的 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯被描述于例如美国专利 2,890,194 中。

[0040] 另外的特别有用的含有环氧的物质包括基于缩水甘油醚单体的那些。实例是通过多元酚与过量的氯代醇比如表氯醇反应获得多元酚的二-或多缩水甘油醚。这些多元酚包括间苯二酚、双(4-羟基苯基)甲烷 (称作双酚 F)、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷 (称作双酚 A)、2,2-双(4'-羟基-3',5'-二溴苯基)丙烷、1,1,2,2-四(4'-羟基-苯基)乙烷, 或酚与甲醛在酸性条件下获得的缩合物, 比如苯酚酚醛清漆和甲酚酚醛清漆。这种类型的环氧树脂的实例描述于美国专利 3,018,262 中。其它实例包括多元醇比如 1,4-丁二醇或聚亚烷基二醇比如聚丙二醇的二-或多缩水甘油醚, 以及环状脂族多元醇比如 2,2-双(4-羟基环己基)丙烷的二-或多缩水甘油醚。其它实例是单官能树脂, 比如甲基缩水甘油醚或丁基缩水甘油醚。

[0041] 另一类型的环氧化合物是多元羧酸的聚缩水甘油醚和聚(β -甲基缩水甘油基)酯, 所述多元羧酸比如邻苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸或六氢邻苯二甲酸。另一类型的环氧化合物是胺、酰胺和杂环氮碱的 N-缩水甘油基衍生物, 比如 N,N-二缩水甘油基苯胺、N,N-二缩水甘油基甲苯胺、N,N,N',N'-缩水甘油基双(4-氨基苯基)甲烷、异氰尿酸三缩水甘油基酯、N,N'-二缩水甘油基乙基脲、N,N'-二缩水甘油基-5,5-二甲基乙内酰脲, 以及 N,N'-二缩水甘油基-5-异丙基乙内酰脲。

[0042] 另外的其它含有环氧的物质是缩水甘油的丙烯酸酯比如丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸酯缩水甘油酯与一种或多种可共聚的乙烯基化合物的共聚物。这些共聚物的实例是 1:1 苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油基酯、1:1 甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸缩水甘油基酯和 62.5:24:13.5 甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯-甲基丙烯酸缩水甘油基酯。

[0043] 容易获得的环氧化合物包括氧化十八烯；甲基丙烯酸缩水甘油基酯；可获自密歇根州米德兰的陶氏化学公司(Dow Chemical Company, Midland, Michigan)的 D.E.R. 331 (双酚 A 液体环氧树脂)和 D.E.R.332 (双酚 A 的二环氧甘油醚)；乙烯基环己烯二氧化物；3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯；3,4-环氧-6-甲基环己基-甲基-3,4-环氧-6-甲基环己烷

羧酸酯；双(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯；双(2,3-环氧环戊基)醚；用聚丙二醇改性的脂族环氧化物；双戊烯二氧化物；环氧化的聚丁二烯；含有环氧官能度的有机硅树脂；阻燃剂环氧树脂(比如可获自密歇根州米德兰的陶氏化学公司的商品名为 D.E.R. 580 的溴化双酚型环氧树脂)；酚甲醛酚醛清漆的 1,4-丁二醇二环氧甘油醚(比如，可获自密歇根州米德兰的陶氏化学公司的商品名为 D.E.N. 431 和 D.E.N. 438 的那些)；以及间苯二酚二环氧甘油醚。尽管没有特别提及，但是还可以使用可获自陶氏化学公司的商品名为 D.E.R. 和 D.E.N. 的其它环氧树脂。

[0044] 环氧树脂还可以包括异氰酸酯改性的环氧树脂。带有异氰酸酯或聚异氰酸酯官能度的多环氧聚合物或共聚物可以包括环氧-聚氨酯共聚物。这些物质可以通过使用含有一个或多个产生 1,2-环氧官能度的环氧环并且还具有开放的环氧环的聚环氧预聚物而形成，所述开放的环氧环可用作与二异氰酸酯或聚异氰酸酯反应的含二羟基的化合物的羟基。异氰酸酯部分可以打开环氧环，并且反应继续进行与伯或仲羟基的异氰酸酯反应。在多环氧树脂上具有足够的环氧官能度，以能够制备还具有有效的环氧环的环氧聚氨酯共聚物。直链聚合物可以通过二环氧化物和二异氰酸酯的反应而制备。在一些实施方案中，二-或多异氰酸酯可以是芳族或脂族的。

[0045] 其它合适的环氧树脂被公开在例如美国专利 7,163,973、6,632,893、6,242,083、7,037,958、6,572,971、6,153,719 和 5,405,688 以及美国专利申请 20060293172 和 20050171237 中，这些美国专利或专利申请各自都通过引用结合到此。

[0046] 如下所述，固化剂和增韧剂可以包含环氧官能团。这些含有环氧的固化剂和增韧剂在本发明中不应当被认为是上述环氧树脂的一部分。

[0047] 固化剂 (环氧-反应性化合物)

[0048] 可以提供硬化剂或固化剂，用于促进环氧树脂组合物交联以形成聚合物组合物。如同环氧树脂一样，硬化剂和固化剂可以单独使用或以两种以上的混合物使用。

[0049] 固化剂可以包括伯和仲多胺和它们的加合物、酸酐，和聚酰胺。例如，多官能胺可以包括脂族胺化合物，比如二亚乙基三胺(D.E.H. 20，获自密歇根州米德兰的陶氏化学公司)，三亚乙基四胺(D.E.H. 24，获自密

歇根州米德兰的陶氏化学公司), 四亚乙基五胺(D.E.H. 26, 获自密歇根州米德兰的陶氏化学公司), 以及上述胺与环氧树脂、稀释剂或其它胺-反应性化合物的加合物。还可以使用芳族胺, 比如间苯二胺和二胺二苯基砒; 脂族多胺, 比如氨基乙基哌嗪和多亚乙基多胺; 以及芳族多胺, 比如间苯二胺, 二氨基二苯基砒和二乙基甲苯二胺。

[0050] 酸酐固化剂可以包括例如甲基桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐(nadic methyl anhydride)、六氢邻苯二甲酸酐、苯偏三酸酐、十二烯基琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐, 以及甲基四清邻苯二甲酸酐等。

[0051] 硬化剂或固化剂可以包括酚衍生或取代酚衍生的酚醛清漆或酸酐。合适硬化剂的非限制性实例包括苯酚酚醛清漆硬化剂, 甲酚酚醛清漆硬化剂, 二环戊二烯苯酚硬化剂, 柠檬烯类硬化剂, 酸酐以及它们的混合物。

[0052] 在一些实施方案中, 苯酚酚醛清漆硬化剂可以包含联苯或萘基部分。酚式羟基可以连接到化合物的联苯或萘基部分。这种类型的硬化剂可以根据描述于 EP915118A1 中的方法进行制备。例如, 可以通过苯酚与双甲氧基-亚甲基联苯反应制备含有联苯部分的硬化剂。

[0053] 在其它实施方案中, 固化剂可以包括双氰胺和二氨基环己烷。固化剂还可以包含咪唑类, 它们的盐和加合物。这些环氧固化剂典型地在室温为固体。合适的咪唑固化剂的实例在 EP906927A1 中有公开。其它固化剂包括芳族胺、脂族胺, 酸酐, 和酚。

[0054] 在一些实施方案中, 固化剂可以是按每一个氨基计的分子量至多为 500 的氨基化合物, 比如芳族胺或胍衍生物。氨基固化剂的实例包括 4-氯苯基-N,N-二甲基-脲以及 3,4-二氯苯基-N,N-二甲基-脲。

[0055] 可在本发明所公开的实施方案中使用的固化剂的其它实例包括: 3,3'-和 4,4'-二氨基二苯基砒; 亚甲基二苯胺; 双(4-氨基-3,5-二甲基苯基)-1,4-二异丙基苯, 其可从 Shell Chemical Co.以 EPON 1062 购买; 以及双(4-氨基苯基)-1,4-二异丙基苯, 其可从 Shell Chemical Co.以 EPON 1061 购买。

[0056] 还可以使用用于环氧化合物的硫醇固化剂,并且所述硫醇固化剂被描述于例如美国专利 5,374,668 中。如此处描述的,“硫醇”还包括多硫醇或聚硫醇固化剂。示例性硫醇包括脂族硫醇,比如甲烷二硫醇,丙烷二硫醇,环己烷二硫醇,2-巯基乙基-2,3-二巯基琥珀酸酯、2,3-二巯基-1-丙醇(2-巯基乙酸酯)、二甘醇双(2-巯基乙酸酯)、1,2-二巯基丙基甲基醚、双(2-巯基乙基)醚,三羟甲基丙烷三(巯基乙醇酸酯)、季戊四醇四(巯基丙酸酯)、季戊四醇四(巯基乙醇酸酯)、乙二醇二巯基乙醇酸酯、三羟甲基丙烷三(β -硫代丙酸酯)、丙氧基化烷烃的三-缩水甘油醚的三-硫醇衍生物,以及二季戊四醇聚(β -硫代丙酸酯);脂肪族二醇的卤素-取代衍生物;芳族二醇,比如二-、三-或四-巯基苯、二-、三-或四-(巯基烷基)苯、二巯基联苯、甲苯二硫酚以及萘二硫酚;芳族硫醇的卤素取代衍生物;含有杂环的硫醇,比如氨基-4,6-二硫醇-均-三嗪、烷氧基-4,6-二硫醇-均-三嗪、芳氧基-4,6-二硫醇-均-三嗪和 1,3,5-三(3-巯基丙基)异氰尿酸酯;含杂环的硫醇的卤素取代衍生物;含有至少两个巯基并且除含所述巯基之外还含有硫原子的硫醇化合物,比如二-、三-或四(巯基烷基)苯、二-、三-或四(巯基烷基)烷烃、双(巯基烷基)二硫醚,羟基烷基硫醚双(巯基丙酸酯)、羟基烷基硫醚双(巯基乙酸酯)、巯基乙基醚双(巯基丙酸酯)、1,4-二硫烷-2,5-二醇双(巯基乙酸酯)、硫代二乙醇酸双(巯基烷基酯)、硫代二丙酸双(2-巯基烷基酯)、4,4-硫代丁酸双(2-巯基烷基酯)、3,4-噻吩二硫醇、铋硫醇(bismuththiol)和 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑。

[0057] 通过与环氧树脂、丙烯腈或(甲基)丙烯酸酯加合改性的脂肪族多胺也可以被用作固化剂。此外,可以使用各种曼尼希碱(Mannich base)。还可以使用氨基被直接连接到芳族环上的芳族胺。

[0058] 本发明所使用的固化剂的适宜性可以通过参考制造商说明书或日常试验而确定。如果固化剂在与液体或固体环氧树脂混合时的温度下是无定形固体或结晶固体,则可以利用制造商说明书来确定。备选地,固体固化剂可以使用简单结晶学来测试,以确定固体固化剂的无定形或结晶性质以及用于与液体或固体形式的环氧树脂混合的固化剂的适合性。

[0059] 链增长剂

[0060] 链增长剂可以被用作本发明中所述的组合物中的任选组分。可以在本发明所公开的可固化组合物的实施方案中用作链增长剂的化合物包括任何在每个分子中平均具有约2个氢原子并且这些氢原子对于相邻的环氧基团具有反应性的化合物。在一些实施方案中，可以使用二元和多元酚化合物，包括例如咕吨、酞和磺酞(sulfonphthalein)，它们具有两个酚式羟基。

[0061] 在一些实施方案中，链增长剂可以包括含酚式羟基的化合物，比如例如间苯二酚、儿茶酚、对苯二酚、双酚 A、双酚 K、双酚 S、四甲基双酚 A、四叔丁基双酚 A、四溴双酚 A、酚酞、酚磺酞、荧光素、4,4'-二羟基联苯、3,5,3',5'-四甲基-4,4'-二羟基联苯、3,5,3',5'-四溴二羟基联苯、3,5,3',5'-四甲基-2,6,2',6'-四溴-4,4'-二羟基联苯、二环戊二烯或其低聚物和酚化合物的反应产物，以及它们的混合物，等。其它合适的链增长剂可以包括例如苯胺、甲苯胺、丁胺、乙醇胺、N,N'-二甲基苯二胺，邻苯二甲酸、己二酸、富马酸、1,2-二巯基-4-甲基苯、二苯醚二硫醇、1,4-丁二硫醇，它们的混合物，等。

[0062] 在其它实施方案中，链增长剂可以是含氮单体，例如异氰酸酯，以及胺或酰胺。在一些实施方案中，链增长剂可以包括在 WO 99/00451 和美国专利 5,112,932 中描述的环氧-多异氰酸酯，WO 99/00451 和美国专利 5,112,932 各自通过引用结合在此。可用作链增长剂的异氰酸酯化合物包括例如 MDI、TDI 和它们的异构体。

[0063] 含氮的链增长剂还可以是例如含胺-或氨基酰胺的化合物，这样的化合物形成具有两个能够与环氧基团反应的 N-H 键的环氧封端的胺化合物。含胺的链增长剂包括例如通式 $R-NH_2$ 的单-伯胺，在该通式中，R 是烷基、环烷基或芳基部分；通式 $R-NH-R'-NH-R''$ 的二-仲胺，在该通式中，R、R'和 R''是烷基、环烷基或芳基部分；以及杂环二-仲胺，其中一个或两个 N 原子是含氮杂环化合物的一部分。含胺的链增长剂的实例可以包括 2,6-二甲基环己胺或 2,6-二甲苯胺 (1-氨基-2,6-二甲苯基)。在其它实施方案中，可以使用芳族二胺，比如例如 3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷或 4,4'-亚甲基-双(3-氯-2,6-二乙基苯胺)和 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基。

[0064] 可用作链增长剂的含氨基酰胺的化合物包括例如羧酸酰胺的衍生物以及另外具有一个伯或两个仲氨基的磺酸酰胺的衍生物。这些化合物的实例包括氨基-芳基羧酸酰胺和氨基-芳基磺酰胺，比如对氨基苯磺酰胺(4-氨基苯磺酰胺)和邻氨基苯甲酰胺(2-氨基苯甲酰胺)。

[0065] 在一些实施方案中，基于环氧树脂，链增长剂可以 1 至 40 重量%的量使用。在其它实施方案中，链增长剂可以 2 至 35 重量%的量使用，在其它实施方案中可以使用的量为 3 至 30 重量%，而在另外其它实施方案中可以使用的量为 5 至 25 重量%，这些量均基于环氧树脂的量。

[0066] 溶剂

[0067] 可以添加到可固化环氧树脂组合物中的另一种任选组分是溶剂或溶剂的混合物。在环氧树脂组合物中使用的溶剂可以与树脂组合物中的其它组分混溶。所使用的溶剂可以选自通常被用于制备电层压体的那些溶剂。在本发明中使用的合适溶剂的实例包括例如酮、醚、乙酸酯、芳族烃、环己酮、二甲基甲酰胺、二醇醚和它们的组合。

[0068] 用于催化剂和抑制剂的溶剂可以包括极性溶剂。含有 1 至 20 个碳原子的低级醇比如例如甲醇提供良好的溶解性和挥发性，以在预浸坯料坯形成时从树脂基质中移除。其它有利的溶剂可以包括例如 N,-甲基-2-吡咯烷酮、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、四氢呋喃、1,2-丙二醇、乙二醇和甘油。

[0069] 在可固化环氧树脂组合物中使用的溶剂的总量可以在一些实施方案中为约 1 至约 65 重量%。在另外的实施方案中，溶剂的总量可以在 2 至 60 重量%的范围内，在其它实施方案中为 3 至 50 重量%，而在另外其它实施方案中为 5 至 40 重量%。

[0070] 催化剂

[0071] 在一些实施方案中，可以使用催化剂以促进环氧树脂组分和固化剂或硬化剂之间的反应。催化剂可以包括例如咪唑或叔胺。其它催化剂可以包括四烷基磷𬨐盐，四烷基铵盐等；苄基二甲胺；二甲基氨基甲基苯酚；以及胺类，比如四乙胺，咪唑衍生物，等。

[0072] 叔胺催化剂被描述于例如美国专利 5,385,990 中，并且该美国专利通过引用结合在此。示例性的叔胺包括甲基二乙醇胺、三乙醇胺、二乙

基氨基丙胺、苄基二甲胺、间-亚二甲苯基二(二甲胺)、N,N'-二甲基哌嗪、N-甲基吡咯烷、N-甲基羟基哌啶、N,N,N',N'-四甲基二氨基乙烷、N,N,N',N',N'-五甲基二亚乙基三胺、三丁胺、三甲胺、二乙基癸胺、三亚乙基二胺、N-甲基吗啉、N,N,N',N'-四甲基丙烷二胺、N-甲基哌啶、N,N'-二甲基-1,3-(4-哌啶子基(piperidino))丙烷、吡啶等。其它叔胺包括 1,8-二氮杂(diazo)双环[5.4.0]十一-7-烯、1,8-二氮杂双环[2.2.2]辛烷、4-二甲基氨基吡啶、4-(N-吡咯烷子基(pyrrolidino))吡啶、三乙胺和 2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚。

[0073] 催化剂可以包括咪唑化合物，包括在每个分子中具有一个咪唑环的化合物，比如咪唑，2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-异丙基咪唑、2-苯基-4-苄基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-异丙基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1)']-乙基-s-三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-乙基-4-甲基咪唑基-(1)']-乙基-s-三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-十一烷基咪唑基-(1)']-乙基-s-三嗪、2-甲基咪唑鎓-异氰脲酸加合物、2-苯基咪唑鎓-异氰脲酸加合物、1-氨基乙基-2-甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、2-苯基-4-苄基-5-羟基甲基咪唑等；以及每个分子中含 2 个以上的咪唑环的化合物，这是通过将上面所称的含羟甲基的咪唑化合物脱水而获得的，比如 2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑和 2-苯基-4-苄基-5-羟基甲基咪唑；以及通过脱甲醛反应而使它们缩合而获得的，例如 4,4'-亚甲基-双-(2-乙基-5-甲基咪唑)等。

[0074] 在一些实施方案中，可以使用两种以上的催化剂的组合。在其它实施方案中，所使用的至少一种催化剂可以在高于组合物中所使用的固化剂的温度下反应。例如，固化剂在 150°C 的温度引发反应的情况下，催化剂可以在 180°C 引发反应。

[0075] 任选的添加剂

[0076] 组合物还可以包含任选的常规在环氧体系中发现的添加剂和填料。添加剂和填料可以包括二氧化硅、玻璃、滑石、金属粉、二氧化钛、

润湿剂、颜料、着色剂、脱模剂、偶联剂、阻燃剂、离子清除剂、UV 稳定剂、柔韧剂和增粘剂。添加剂和填料还可以包括热解法二氧化硅、聚集体比如玻璃珠、聚四氟乙烯、多元醇树脂、聚酯树脂、酚醛树脂、石墨、二硫化钼、磨料颜料、粘度降低剂、氮化硼、云母、成核剂以及稳定剂等。填料和改性剂可以被预加热，以驱逐水分，之后添加到环氧树脂组合物中。另外，固化之前和/或之后，这些任选添加剂可以对组合物的性质有影响，并且应当在配置组合物以及所需的反应产物时考虑。

[0077] 在其它实施方案中，本发明所公开的组合物可以包括增韧剂。增韧剂通过在聚合物基质之内形成第二相而起作用。这种第二相是橡胶状的，因此能够阻止裂纹发展，从而提高改善的冲击韧性。增韧剂可以包括聚砜、含硅的弹性聚合物、聚硅氧烷以及其它在本领域中已知的增韧剂。

[0078] 在其它实施方案中，本发明所公开的组合物可以包含纳米填料。纳米填料可以包括无机、有机或金属填料，并且可以是粉末、晶须、纤维、片或膜的形式。纳米填料可以通常是至少一维（长度、宽度或厚度）为约 0.1 至约 100 纳米的任何填料或填料的组合。例如，对于粉末，所述至少一维可以具有颗粒尺寸的特征；对于晶须和纤维，所述至少一维是直径；而对于片和膜，所述至少一维是厚度。例如，粘土可以被分散在环氧树脂基的基质中，并且当在剪切作用下被分散在环氧树脂中时，粘土可以被破碎成非常薄的构成层。纳米填料可以包括粘土、有机粘土、碳纳米管、纳米晶须（比如 SiC）、SiO₂、元素、阴离子或选自周期表中的 s、p、d 和 f 族的一种或多种元素中的盐、金属、金属氧化物和陶瓷。

[0079] 基底

[0080] 基底或物体没有进行特别限制。同样地，基底可以包括金属，比如不锈钢、铁、钢、铜、锌、锡、铝、耐酸铝等；这些金属的合金，以及镀敷有这些金属的板以及这些金属的层压板。基底还可以包括聚合物、玻璃和各种纤维，比如例如碳/石墨；硼；石英；氧化铝；玻璃如 E 玻璃、S 玻璃、S-2 GLASS®或 C 玻璃；以及碳化硅或含有钛的碳化硅纤维。商购的纤维可以包括：有机纤维，比如 KEVLAR；含氧化铝的纤维，比如来自 3M 的 NEXTEL 纤维；碳化硅纤维，比如来自 Nippon Carbon 的 NICALON；以及含钛的碳化硅纤维，比如来自 Ube 的 TYRRANO。在一

些实施方案中，基底可以被涂布有增溶剂以改善可固化的或已固化的组合物与基底的粘合性。

[0081] 在所选择的实施方案中，在本发明中描述的可固化组合物可以被用作不能够忍受高温的基底的涂层。在其它实施方案中，例如，可固化组合物可以与其大小和形状使其难于施加均匀加热的基底比如风车叶片一起使用。

[0082] 复合材料和涂布的结构体

[0083] 可固化组合物和本发明所描述的复合材料可以常规地制备，在环氧树脂组合物如上所述固化之前，在其中进行变化，包括在化学计量过量的环氧树脂和温度稳定催化剂中进行变化。在一些实施方案中，可以通过将本发明所公开的可固化组合物固化来形成复合材料。在其它实施方案中，可以通过将可固化环氧树脂组合物涂敷到基底或增强材料上，比如通过浸渍或涂布基底或增强材料以及固化所述可固化组合物，由此而形成复合材料。

[0084] 上述的可固化组合物可以处于粉末、浆液或液体的形式。在可固化组合物按如上所述制备出之后，在固化该可固化组合物之前，过程中或之后，可以将它设置在上述基底上，在上述基底中或在上述基底之间。

[0085] 例如，可以通过用可固化组合物涂布所述基底来形成复合材料。可以通过各种方法，包括喷涂、幕流涂、使用辊涂布机或照相凹版涂布机的涂布、刷涂以及浸入或浸渍涂布，以形成涂层。

[0086] 在不同的实施方案中，基底可以是单层或多层。例如，基底可以是例如两种合金的复合材料，多层的聚合物制品，以及金属涂布的聚合物等。在其它不同的实施方案中，可以将可固化组合物的一层或多层设置在基底上。例如，涂布由如本发明所描述的富含聚氨酯的可固化组合物的基底可以另外地涂布有富含环氧树脂的可固化组合物。通过各种基底层和可固化组合物层的各种组合所形成的其它多层复合材料也在本发明的预料之中。

[0087] 在一些实施方案中，可固化组合物可以进行局部加热，以避免例如温度敏感性基底的过热。在其它实施方案中，加热可以包括加热基底和可固化组合物。

[0088] 在一个实施方案中，上述的可固化组合物、复合材料和涂布的结构体都可以通过将可固化组合物加热到足以引发固化剂的反应的温度而被固化。在引发固化的过程中，仲羟基可以随着固化剂反应而形成。固化剂和环氧树脂的至少部分反应之后，可固化组合物、复合材料或涂布的结构体的温度可以被升高到足以使催化剂催化仲羟基与过量环氧树脂的反应的温度。以这种方式，化学计量过量的环氧树脂可以反应，而没有显著地劣化环氧热固树脂。

[0089] 在一些实施方案中，在过量环氧树脂的反应过程中形成的另外的交联可以降低环氧热固性树脂组合物(epoxy thermoset)的堆积密度。在其它实施方案中，另外的交联可以提高环氧热固性树脂组合物的断裂韧性。在再另外的实施方案中，化学计量过量的环氧树脂的反应可以避免如现有技术中所描述的未反应环氧树脂可能对热固性组合物的有害作用，由此导致热固性组合物具有以下各项性质中的一种或多种：合适或改善的耐热性、耐溶剂性、低吸湿性、回流可靠性、电性质、玻璃化转变温度和粘合性等。

[0090] 本发明所公开的可固化组合物的固化可能需要在至少约 30°C，至多约 250°C 的温度达数分钟到数小时的时间，这在取决于所述环氧树脂、固化剂和如果使用的催化剂。在其它实施方案中，可能在至少 100°C 的温度进行固化达数分钟至数小时。也可以使用后处理，这样的后处理通常在约 100°C-250°C 的温度。

[0091] 在一些实施方案中，可以分阶段地固化以防止放热。分阶段，例如包括：在某一温度固化一定时间之后，在更高的温度固化一定时间。分阶段固化可以包括两个或更多个固化阶段，并且在一些实施方案中可以在低于约 180°C 的温度进行，而在其它实施方案中，可以在低于约 150°C 的温度进行。

[0092] 在一些实施方案中，固化温度可以从下限 30°C、40°C、50°C、60°C、70°C、80°C、90°C、100°C、110°C、120°C、130°C、140°C、150°C、160°C、170°C,或 180°C 至上限 250°C、240°C、230°C、220°C、210°C、200°C、190°C、180°C、170°C、160°C 的范围内变人，其中所述范围可以从任何一个下限至任何一个上限。

[0093] 本发明中公开的可固化组合物可在含有高强度长丝或纤维比如碳(石墨)、玻璃、硼等的复合材料中使用。基于所述复合材料的总体积计,复合材料可以在一些实施方案中包含约 30%至约 70%的这些纤维,而在其它实施方案中包含 40%至 70%的这些纤维。

[0094] 例如,可以通过热熔预浸处理,形成纤维增强的复合材料。预浸处理方法的特征在于:通过用熔体形式的本发明中描述的热固性环氧树脂组合物浸渍连续纤维的带或织物以产生预浸坯料,将其放置并且固化,从而提供一种纤维和热固性树脂的复合材料。

[0095] 可以使用其它加工技术以形成含有本发明所公开的环氧基组合物的复合材料。例如,长丝缠绕、溶剂预浸渍以及拉挤(pultrusion)都是可以使用未固化环氧树脂的典型加工技术。而且,束形式的纤维可以用未固化环氧树脂组合物涂布,通过长丝缠绕而放置,并且固化,从而形成复合材料。

[0096] 本发明描述的可固化组合物和复合材料可以用作粘合剂、结构和电层压体、涂层、铸件(casting)、航空航天工业用的结构体、电子工业用的电路板等,风车叶片,以及用于形成滑雪撬、滑雪杖、钓杆和其它户外运动设备。本发明所公开的环氧组合物还可以在电清漆、胶囊、半导体、通用模塑粉、长丝缠绕管、储存罐、用于泵的衬里以及耐腐蚀性的涂层等。

[0097] 实施例

[0098] 环氧网状物根据本发明所公开的实施方案制备(样品 1-12),并且与任何过量环氧树脂不反应的情况下的仅有酚的环氧网状物(比较样品 1-4)和只有环氧树脂的样品(比较样品 5)进行比较。下面,一般地描述样品制备,各个样品配方的细节在表 1 中给出。

[0099] 样品 1-12

[00100] 将规定量的双酚-A 的二环氧甘油醚 (D.E.R.TM 332 环氧树脂,获自密歇根州米德兰的陶氏化学公司(The Dow Chemical Co., Midland, Michigan),在表 1 中被称作“BADGE”)和 1,1,1-三-(4-羟基苯基)乙烷(“THPE”,获自 Aldrich),如表 1 所示混合,并且在 1 升的 3-口圆底烧瓶中加热至 165°C,从而产生澄清的均匀液体。然后,向烧瓶中添加双酚-A (“BA”, PARABIS 级,获自密歇根州米德兰的陶氏化学公司),并且将混

合物再次加热至 180°C, 再次形成澄清的均匀液体。然后将混合物冷却到 80°C, 之后添加 1-苄基-2-甲基咪唑催化剂(CUREZOL 1B2MZ, 获自 Air Products and Chemicals)。使用被预热至 70°C 以保持混合物的流动性的离心瓶和容器(holder)将混合物在 3000 rpm 离心 3 分钟以进行脱气。然后, 将 1/8-英寸的厚板浇铸在由 1/2-英寸的铝片和 3/16-英寸长度的管道组装的模具中, 所述 1/2-英寸的铝片衬有两块双箔铝片(Insulectro Distributors, Dallas, TX), 所述两块双箔铝片被 1/8-英寸的 U-型铝隔体隔开。所述板在 200°C 固化 2 小时。然后, 允许所述组件缓慢冷却到室温, 之后从模具中移出固化的板。

[00101] 比较样品 1-4

[00102] 将规定量的双酚-A 的二环氧甘油醚 (D.E.R.TM 332 环氧树脂, 获自密歇根州米德兰的陶氏化学公司(The Dow Chemical Co., Midland, Michigan))和 1,1,1-三-(4-羟基苯基)乙烷 (“THPE”, 获自 Aldrich)混合在 1 升的 3-口圆底烧瓶中, 并且加热至 165°C, 从而产生澄清的均匀液体。然后, 向烧瓶中添加双酚-A (BA, PARABIS 级, 获自密歇根州米德兰的陶氏化学公司), 并且将混合物再次加热至 180°C, 以再次形成澄清的均匀液体。然后将混合物冷却到 120°C, 之后添加规定量的 A-1 催化剂(70% w/w 的在 甲醇中的乙酸乙基三苯基磷鎓盐-乙酸配合物, 获自 Morton Chemical, Garden Grove, California)。将混合物通过真空脱气 3 分钟。然后, 将 1/8-英寸的厚板浇铸在由 1/2-英寸的铝片和 3/16-英寸长度的管道组装的模具中, 所述 1/2-英寸的铝片衬有两块双箔铝片(Insulectro Distributors, Dallas, TX), 所述两块双箔铝片被 1/8-英寸的 U-型铝隔体隔开。所述板在 200°C 固化 2 小时。然后, 允许所述组件缓慢冷却到室温, 之后从模具中移出固化的板。

[00103] 比较样品 5

[00104] 根据上面相对于样品 1-12 所述的方法, 制备仅含有环氧树脂和 1B2MZ 催化剂的板。然后, 将所得产物在 250°C 后固化 2 小时。

表 1

	过量环氧树脂 (当量 %)	BADGE (g)	BA (g)	THPE (g)	BA/THPE 比率	催化剂 类型	催化剂 量
比较样品 1	4 (未反应的)	289.0	70.0	100.3	---	A-1	0.1 mL
比较样品 2	4 (未反应的)	289.2	116.0	59.1	---	A-1	0.1 mL
比较样品 3	4 (未反应的)	288.9	146.0	32.3	---	A-1	0.1 mL
比较样品 4	4 (未反应的)	289.7	163.3	16.9	---	A-1	0.1 mL
样品 1	5	250.5	100.0	51.0	1.75	1B2MZ	5.0 g
样品 2	10	254.4	96.5	49.4	1.75	1B2MZ	5.2 g
样品 3	20	262.6	91.2	46.6	1.75	1B2MZ	5.4 g
样品 4	40	276.2	82.2	42.0	1.75	1B2MZ	5.6 g
样品 5	62	289.7	74.8	38.2	1.75	1B2MZ	4.7 g
样品 6	104	310.5	63.4	32.4	1.75	1B2MZ	6.2 g
样品 7	5	249.1	124.0	27.8	4.0	1B2MZ	5.2 g
样品 8	11	254.3	120.4	27.0	4.0	1B2MZ	5.0 g
样品 9	20	261.0	113.9	25.5	4.0	1B2MZ	5.4 g
样品 10	41	276.1	102.7	23.0	4.0	1B2MZ	5.7 g
样品 11	60	286.1	93.6	21.0	4.0	1B2MZ	5.8 g
样品 12	100	303.8	79.4	17.8	4.0	1B2MZ	6.1 g
比较样品 5	---	407.4	---	---	---	1B2MZ	8.3 g

[00105] 样品测试

[00106] 分析上述样品和比较样品的环氧醚化、交联密度、热和机械特性(包括示差扫描量热法(DSC)、热力学分析(TMA)、动态力学热分析(DMTA)、热重分析(TGA)和力学测试(断裂韧性和拉伸性质))。下面描述每一种测试类型和结果, 并且该描述被显示在表 2-4 和图 1-11。

[00107] 固化板中的环氧醚化程度通过单脉冲魔角旋转(MAS) ^{13}C NMR 测量固化板中的环氧醚化的程度。在 100.56 MHz 的共振频率运转的 Bruker Avance 400 光谱仪(Bruker BioSpin, Billerica, MA)上, 使用 7 mm MAS-II 探针进行实验。样品和比较样品被研磨以进行分析, 并且在 DMF

(按质量计为约 2:1 的溶剂:样品)中溶胀以提高分辨率。MAS 速度为 4800 Hz。

[00108] 示差扫描量热 (DSC)实验在 TA 仪器 (New Castle, DE) Q-1000 量热计上进行。在敞开的铝盘中,对于每一个样品,在以 10°C/min 间歇冷却的氮下,以 10°C/min 从 35°C 至 275°C 的平衡温度进行两次扫描。从第二次扫描的热容曲线的拐点,测量所报告的玻璃化转变温度 (T_g)值。

[00109] 在具有微-膨胀探针的 TA 仪器 Q-400 上,进行热力学分析 (TMA)实验。在分析之前,样品在干燥器中干燥过夜,并且温度以 10°C/min 两次上升至 275°C。从第二次扫描计算 T_g 和热膨胀系数(CTE's)。

[00110] 在装备有环境受控的烘箱和矩形板设备的 ARES LS 流变仪 (Rheometric Scientific, Piscataway, NJ)上,进行动态力学热分析(DMTA)。对于 1.75 英寸×0.5 英寸× 0.125 英寸的样品,在以 3°C/min 升高到 250°C 的同时,在 1 Hz 施加 0.1%应变。

[00111] 在 TA 仪器 Q-50 上,进行热重分析(TGA)实验。使用氮作为吹扫气体,干燥样品通过以 10°C/min 从室温升高到 600°C 而进行分析。同时在降解之前绘制的重量/温度曲线的正切的交叉点和在起始质量损失 5%时的温度测量降解温度(T_d)。

[00112] 根据 ASTM D-5045,进行样品的断裂韧性测试。使用水喷射切割器切割样品,以使裂纹和残留应力最小。最少进行 5 次分析并且取平均值。

[00113] 除样品尺寸之外,其余根据 ASTM D638 对所选取的样品进行拉伸测试。对于这些测试,将额定 1/8-英寸厚的热固性板切割成 0.5 英寸×2.75 英寸片材,并且这些片材的标准规格宽度为 1/8-英寸。

[00114] 结果

[00115]

表 2.

	过量环氧树脂 (当量 %)	NMR 支化水平 (%)	M_c – 直接计算 (100% 环氧化物转化率) (g/摩尔)	$1/M_c$ (摩尔/kg)
比较样品 1	4 (未反应的)	---	934 (化学计量转化率)	1.07
比较样品 2	4 (未反应的)	---	1603 (化学计量转化率)	0.62
比较样品 3	4 (未反应的)		2951 (化学计量转化率)	0.34
比较样品 4	4 (未反应的)	---	5672 (化学计量转化率)	0.18
样品 1	5	3.3	1168	0.86
样品 2	10	10.6	912	1.1
样品 3	20	15.0	782	1.28
样品 4	40	30.8	451	2.22
样品 5	62	49.8	354	2.82
样品 6	104	49.8	266	3.76
样品 7	5	1.7	1648	0.61
样品 8	11	8.7	1170	0.85
样品 9	20	19.0	799	1.25
样品 10	41	32.6	500	2.00
样品 11	60	43.6	389	2.57
样品 12	100	63.4	286	3.50
比较样品 5	---	49.9	116	8.62

[00116] 样品 1-12 均没有检测到未反应的环氧化物，这表示几乎完全固化(参见表 2 和图 2)。然而，过量环氧树脂水平更高的样品没有显示对应的更高的支化水平。相反地，NMR 分析对于在过量环氧树脂的水平更高的情况下支化的增加并不敏感。

[00117] 为了证实如果未反应的环氧化物存在将被检测到, 制备只含有环氧树脂和 1B2MZ 催化剂的板(比较样品 5)。比较样品 5 的不完全固化通过在初始 DSC 扫描中的大放热峰的存在而得以证实。NMR 光谱(图 1c)包含在 44.4 和 50.6 ppm 处的对应于两个环氧-环碳的预期共振, 从而证实了如果存在未反应的环氧基团, 则 NMR 方法将检测到该未反应的环氧基团。在 250°C 进行 2 小时后固化之后, 这两种共振从 NMR 光谱(未显示)上消失, 并且 DSC 不再检测到放热。

[00118] 具有过量环氧树脂的网状物的交联密度值直接从仅有酚的样品准备的制学计量进行计算, 因为预期仅有 A-1 催化剂, 与环氧树脂和酚进行化学计量反应。对于含有过量环氧树脂的样品, 如 NMR 分析观察的, 利用过量环氧树脂的 100%转化率计算交联密度。还假定 BA 增量剂和 THPE 硬化剂完全转化, 因为环氧和酚基团之间的反应比醚化反应快得多, 基本上所有的酚都将在任何可感知的醚化之前被消耗。同样, 通过下式得到交联密度 X:

$$(1) \quad X = (n_{\text{THPE}} + n_{\text{EE}}(C_{\text{EE}}))/m$$

其中 n_{THPE} 是 THPE 的摩尔数, n_{EE} 是过量环氧基团的摩尔数(因为每一个过量环氧基团都可以引入交联), C_{EE} 是过量环氧化物的转化率(对于仅使用酚的样品为零, 而对于具有过量环氧的样品为 100%), 并且 m 是网状物的总质量。按每一个交联计的平均分子量 M_{pc} 正好是交联密度的倒数:

$$(2) \quad M_{\text{pc}} = 1/X$$

[00119] 最后, 在交联之间的平均分子量 M_c 通过以下关系式得到:

$$(3) \quad M_c = (2/f_{\text{avg}})M_{\text{pc}}$$

其中 f_{avg} 是交联基团的平均官能度。因为每一个 THPE 硬化剂分子和每一个反应的过量环氧基团都将单个三-方向的支化点引入到网络中, 因此每一个都具有三个官能度。因此, $f_{\text{avg}} = 3$ 。对所制备的样品的 M_c 的计算值都列出在表 2 中。

[00120] 热和热力学分析的结果都列出在表 3 中。这些材料的玻璃化转变温度(T_g 's)使用三种不同的技术测量: DSC, TMA 和 DMTA (在表 3 中的分别以 DSC T_g 、TMA T_g 和 DMTA T_g 列出)。由于结果非常一致(图 4), 因此仅详细讨论 DSC 结果。在图 4a 中, 将从第二次 DSC 扫描获得的 T_g

值相对于 $1/M_c$ 作图。除了仅含有环氧树脂的网状物之外，在任何 DSC 扫描中均没有观察到放热，这意味着完全固化，与 NMR 光谱中不存在未反应的环氧化物一致。此外，表 3 中列出了热力学分析结果，包括玻璃状区域内和橡胶状区域内的热膨胀系数(分别是 CTE_g 和 CTE_r)、在 DMTA 分析过程中测量的橡胶状区域内的储存模量(G'_r)，以及在热重分析中测量出的降解温度(“TGA T_d , ext”，在降解之前绘制的重量/温度曲线的正切的交叉点测量，和“TGA T_d , 5% 重量损失”，在开始质量损失 5% 时的温度下测量)。固体残留物(TGA 残留)表示了 在 600°C 的终温时样品中的非-挥发性物质的量。

表 3.

	DSC T_g	TMA T_g	TMA CTE_g	TMA CTE_r	DMTA T_g	G'_r at $T_g+40^\circ\text{C}$	TGA T_d , ext	TGA T_d , 5% 重 量损失	TGA 残留
	($^\circ\text{C}$)	($^\circ\text{C}$)	(ppm/ $^\circ\text{C}$)	(ppm/ $^\circ\text{C}$)	($^\circ\text{C}$)	(MPa)	($^\circ\text{C}$)	($^\circ\text{C}$)	(%)
比较样品 1	129	119	73	226	131	5.40	416	410	10.3
比较样品 2	113	114	72	243	114	2.75	415	406	7.9
比较样品 3	104	102	69	228	106	1.34	412	399	7.7
比较样品 4	100	94	53	392	94	0.12	412	401	7.5
样品 1	120	117	73	223	124	5.76	416	408	8.2
样品 2	122	115	77	212	121	4.85	420	411	7.8
样品 3	124	123	70	206	125	6.89	420	412	8.5
样品 4	128	125	73	202	131	10.7	420	409	8.1
样品 5	138	129	74	198	140	15.1	422	414	8.2
样品 6	133	127	84	212	137	12.8	422	411	7.7
样品 7	110	106	75	235	116	3.78	427	416	6.5
样品 8	113	105	75	232	116	4.27	426	416	6.6
样品 9	118	108	72	219	117	5.00	419	409	6.1
样品 10	121	111	77	221	124	8.11	419	409	7.4
样品 11	129	118	78	219	130	11.1	419	410	6.5
样品 12	138	131	84	213	141	16.1	422	413	8.0
比较样品 5	120	117	78	218	128	13.8	404	377	11.0

[00121] 对于从仅使用酚的系列的样品, T_g 随着交联密度增加而线性增加(增加 $1/M_c$)。而包含过量环氧树脂的样品表现出相同的一般行为, 在图 4 中对于不同量的过量环氧树脂的量的两个系列的斜率(基于 DSC 测量, 对于增量剂/硬化剂比率为 4 和 1.75 的情况下, 对于不同量的过量环氧树脂的系列, 分别为 5.4 和 9.2 $\text{kg}^\circ\text{C}/\text{mol}$)均明显低于具有不同的增量剂/硬化剂比率的系列的斜率(33.0 $\text{kg}^\circ\text{C}/\text{mol}$)。由于 THPE 硬化剂和过量环氧基团

均具有有效的官能度 3, 因此 $(f_{\text{avg}} - 2) / f_{\text{avg}}$ 项将在全部情况下均具有相同的值。

[00122] 在表 4 中所列出的网状物的密度测量意味着, 在每一个系列之内, 将预期到密度随着 M_c 增加而降低, 因为所增加的交联产生了位阻, 因而装填(packing)更有效率(图 5)。然而, 在环氧醚化程度显著的网状物中, 最低- M_c 材料所达到的最终密度稍微比采用增量剂/硬化剂比率改变交联密度的情况下的网状物的最终密度低, 并且对于给定的 M_c , 尤其是当 M_c 高时, 密度可以显著不同。而且, 对较不密实的样品, 即, 样品 7 进行实验所产生的初步证据证实, 这些材料可以在接近 T_g 的温度、在压力下被密实化。在这种情况下, 1/8 英寸板在 120°C 被施加 80 psi 的压力达 1 小时, 产生密度更接近于仅使用酚的样品的密度 1.190 g/mL 的材料。对在这种系列中的最密实样品, 即, 样品 11 的相同实验, 使得密度仅产生了非常小的增加, 即, 从 1.177 增加至 1.185 g/mL。

表 4

	密度 (g/ml)	断裂韧性 K_{Ic} (MPa m ^{1/2})	拉伸模量 (MPa)	屈服强度 (MPa)
比较样品 1	1.190	0.57	2336	75.4
比较样品 2	1.187	0.96	2452	70.4
比较样品 3	1.180	1.04	2449	69.9
比较样品 4	1.178	1.17	2729	71.1
样品 1	1.153	1.35	---	---
样品 2	1.164	1.16	---	---
样品 3	1.178	1.13	---	---
样品 4	1.177	1.28	---	---
样品 5	1.176	1.20	---	---
样品 6	1.181	1.17	---	---
样品 7	1.124	1.70	3378	72.4
样品 8	1.137	1.38	---	---
样品 9	1.160	1.19	---	---
样品 10	1.179	1.17	---	---
样品 11	1.177	1.46	3261	77.9
样品 12	1.172	1.03	---	---
比较样品 5	1.180	0.57	---	---

[00123] 当相对于 $1/M_c$ 作图时,对于每一种被评价的材料,由 DMTA 测量出的在橡胶状区域中的储存模量 G'_r 都几乎落入在相同的直线上,该模量随 $1/M_c$ 而稳定增加(图 6)。这种行为与高于 T_g 的材料硬度随着交联密度增加而增加一致。唯一存在明显的矛盾是对于具有至少量的过量环氧的样品。对于这些具有除了催化剂和初始流延温度之外其它几乎相同的配方的材料,已经注意到,由于使用咪唑催化剂改善的醚化作用导致了 M_c 的细微移动。然而,这种移动通过伴随有 G'_r 的不成比例大的增加。在缺乏具有更高交联密度的样品的一些刚性的这些样品中,醚化程度的小变化能够显著地影响链间(inter-chain)的相互作用。具体地,一些醚化的连接

(linkage)的存在能够导致更强的相互作用,从而提高这些材料的模量。最后,酚固化的配方表现出在高于 T_g 的衰减(damping),这种衰减随着 M_c 增加而在量级上增加,这可能由于从这些样品中的少量的过量环氧所产生的侧链所致,所述的过量环氧在更高 M_c 样品中将保留未反应的。用过量环氧制备的咪唑固化的样品在这个区域中没有显示衰减,这是存在的过量环氧高转化率的一个另外指标。

[00124] 对 DMTA 实验的 $\tan \delta$ 曲线的研究显示了一个涉及这些材料的 T_g 令人感兴趣的结论。对于仅使用酚的样品, $\tan \delta$ 曲线的幅度在被评价的 M_c 的整个范围内保持相对恒定(图 7a)。然而,采用过量环氧的样品,随着配方中的过量环氧树脂的量增加, T_g 转变的幅度也增加,尽管在 $\tan \delta$ 曲线下的区域保持恒定。图 7b 显示了一个系列的这种实例。当通过改变增量剂/硬化剂比率而改变 M_c 时,没有观察到这种行为,原因是后- T_g 随着 M_c 降低而衰减。在咪唑催化的样品中的 $\tan \delta$ 幅度的有序增加同样表示在交联之间的链长度的分布随着交联密度增加而变宽。

[00125] 在高于 400°C 时,样品的 T_d 值也一致(图 8)。在具有更高的 M_c 值的材料中,在利用和不利用过量环氧交联制备的样品之间,观察到 T_d 的一些小变化,但是变化非常小,最大差异小于 4%。

[00126] 对于所有网状物,除仅一个例外之外,通过 TMA 测试该材料在玻璃状区域($T < T_g$, CTE_g)的 CTE 均表明随着 M_c 增加而有非常轻微的降低,范围从 69 至 78 ppm/°C,没有明显的趋势(图 9)。该例外是来自仅使用酚的系列的最高 M_c 样品。这种样品的 M_c 明显高于在这种研究中的其它任何样品,并且其 CTE_g 表现出大幅度的降低。在橡胶状区域 ($T > T_g$, CTE_r),除相同预期的网状物之外, CTE_r 值趋向于随着 M_c 的增加而稍微增加,从 198 至 243 ppm/°C。但是,在这种情况下,高 M_c 网状物比其它网状物具有高得多的 CTE_r 。

[00127] 样品的断裂韧性测试(根据 ASTM D-5045)显示具有环氧醚化作用的材料具有更令人感兴趣的性质之一(图 10)。对于 M_c 大于约 1000 mol/g 的样品,在有和没有醚化作用的情况下都观察到相同的趋势:随着交联密度的增加,由于网状物的脆性的逐渐增加, K_{Ic} 降低。但是,具有过量环氧的在这种范围内的样品比没有醚化的样品具有明显更大的断裂

韧性值。我们推测这可能是由于在这些材料中自由体积(free volume)增加的结果,自由体积的增加是由它们的低密度表示的,因而允许链运动具有更大的空间来适应所施加的负荷。对于更低 M_c 的网状物, K_{Ic} 值在接近 $1.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 的较高值变平。断裂数据和碎片本身的进一步的检视表明在断裂之前产生了一定程度的延性屈服。典型地,具有高交联密度的材料非常脆性,具有低的 K_{Ic} 值。使用这些材料,没有观察到这种脆性。

[00128] 为了进一步探查这些环氧热固性树脂的明显改善的延展性,对所选择的样品,即仅使用酚的样品和对于增量剂/硬化剂比率为 4 的系列的 M_c 范围任一端处的样品,进行拉伸实验。对于仅使用酚的样品,拉伸模量表现出未预期到的随 M_c 增加而稍微增加,而玻璃状的热固性组合物通常观察到相反的趋势。这些样品的拉伸-应变曲线显示在图 11 中。一种可能的解释是在这些材料中随着 M_c 增加,次级相互作用比如链间氢键合、偶极相互作用以及热固性树脂骨架的缠结变得更强。对于过量环氧样品的应力-应变曲线显示在图 12 中。对于高 M_c 网状物(在配方中使用 5% 的过量环氧),所述材料在张力下表现出典型屈服行为,并且比任何仅使用酚材料表现出更大的拉伸模量。对于 M_c 为 389 的网状物(60% 过量环氧),材料的预期行为将是刚好在屈服点之前断裂。然而,观察到屈服点,并且在断裂之前刚开始形成颈部。这种材料还具有大于仅使用酚样品的模量以及具有更高的屈服强度。在这种紧密交联的网状物中未预期到的这种行为证实了在断裂韧性分析中观察的延展性。利用由于硬化剂和醚化树脂的结合所致的交联,材料的韧性明显高于仅使用酚固化的材料的韧性,并且在完全没有酚固化的网状物在低 M_c 处有一定程度的延展性。

[00129] 最后,类似地制备仅含有环氧树脂和催化剂,不含有硬化剂或增量剂的样品。在 200°C 固化初始的 2 小时之后,形成固体但不完全固化的网状物(基于在第一 DSC 扫描中存在大的放热以及在 NMR 谱中由于未反应的环氧基团的共振)。通过在 250°C 进行后固化 2 小时,环氧获得接近完全的转化。(DSC 放热和未反应环氧化物所引起的 NMR 共振均消失)。这种样品的测量性质在表 2、3 和 4 中给出。对于通过均聚而完全固化的树脂,重要的结果是非常低的 K_{Ic} ($0.57 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$),尽管有合理高的 T_g (120°C , DSC 测量)。仅使用环氧的样品的热稳定性也显著降低,这由

它的更低的 T_d 显示。通过与包含共反应性固化剂在内的酚的反应与醚化的组合而固化的样品与只通过反应固化的材料相比，性能上非常不同。

[00130] 样品 13-17

[00131] 样品 13-17 是由环氧树脂和共反应性固化剂制成的环氧热固性树脂。这些样品按如下制备，并且与使用平衡的化学计量制备出的环氧树脂进行比较。

[00132] 将规定量的双酚-A 的二环氧甘油醚(D.E.R. 332, 获自密歇根州米德兰的陶氏化学公司(Dow Chemical Co., Midland, Michigan)) (参见表 5)添加到 1 升的三口圆底烧瓶中，该圆底烧瓶配备有机械搅拌器、氮/真空进口，以及由可变电阻器控制的加热套。树脂被温热到 60°C，然后利用真空脱气。然后，允许树脂冷却到 50°C，并且添加 1,2-二氨基乙烷(EDA, 获自密歇根州米德兰的陶氏化学公司)和 1-苄基-2-甲基咪唑催化剂(CUREZOL 1B2MZ, 获自 Air Products and Chemicals)催化剂(必要时)。将混合物在真空下脱气的同时，缓慢搅拌 10 分钟。然后，将混合物倒入到 60°C 预热的模具组件中，并且在烘箱中于 60°C 固化 3 小时，以及在 170°C 固化 2 小时。表 5 中列出了上面详述样品的规定组分量。

[00133] 使用平衡化学计量形成比较样品(比较样品 6)。比较样品 7 也是比较例，因为它不含催化剂。其它样品(样品 13-17)具有 100 当量%过量环氧树脂，并且用变化量的 1B2MZ 催化剂(0-1.1 重量%)进行固化。

表 5.

样品	质量	DER		质量	EDA		总质量	过量环氧	1B2MZ
		摩尔	当量		摩尔	当量			
比较样品 6	400.00	1.156	2.312	34.74	0.578	2.312	434.74	0	0.00
比较样品 7	450.00	1.301	2.601	19.54	0.325	1.301	469.54	100	0.00
13	350.00	1.012	2.023	15.36	0.253	1.012	365.36	100	0.10
14	350.00	1.012	2.023	15.24	0.253	1.012	365.24	100	0.30
15	350.00	1.012	2.023	15.20	0.253	1.012	365.20	100	0.60
16	350.00	1.012	2.023	15.20	0.253	1.012	365.20	100	1.00
17	350.00	1.012	2.023	15.20	0.253	1.012	365.20	100	1.10

[00134] 使用上述的测试方法，测量上述样品的性质，结果显示在表 6a 和 6b 中。如由 NMR 显示，过量环氧的转化程度随着催化剂浓度而增加。

表 6a.

样品	过量环氧		过量环氧	密度	DSC		TGA	
	(当量 %)	1B2MZ (重量 %)	转化率 (%)		T _g (°C)	T _d	T _d (-5%) (°C)	残留 (%)
						(ext) (°C)		
比较样品 6	0	0.00	-	1.185	142	339	337	11.54
比较样品 7	100	0.00	0.0	1.188	49	342	284	10.97
13	100	0.10	8.0	1.193	60	353	329	11.74
14	100	0.30	45.8	1.188	87	360	353	11.13
15	100	0.60	81.6	1.181	138	356	354	11.28
16	100	1.00	95.2	1.182	173	357	356	10.91
17	100	1.10	95.2	1.178	172	361	358	11.00

表 6b.

样品	过量		TMA			DMTA		断裂韧性
	环氧 (当量 %)	1B2MZ (重量%)	T _g (°C)	CTE _g (ppm/°C)	CTE _r (ppm/°C)	T _g (°C)	G _r (MPa)	K _{1c} (MPa·m ^{0.5})
比较样品 6	0	0.00	147	76.20	170.10	143	26.60	0.71
比较样品 7	100	0.00	88	48.10	254.60	57	1.12	0.47
13	100	0.10	72	57.74	230.20	77	2.93	0.54
14	100	0.30	92	67.74	205.20	99	8.87	0.50
15	100	0.60	129	108.69	219.77	150	48.50	0.53
16	100	1.00	157	136.83	233.69	178	51.30	0.43
17	100	1.10	149	129.12	213.25	183	77.30	0.47

[00135] 与上述的 D.E.R. 332-BA-THPE 样品不同, D.E.R. 332-EDA 样品不包含任何链增长剂。使用足够量的催化剂, 过量环氧转化率足够高, 从而产生很多好于或等于具有平衡化学计量的比较样品 6 的性质(即, 在 T_g 方面的耐热性, 以及在 T_d 方面的热稳定性)。具有过量环氧交联的 D.E.R. 332-EDA 样品既没有显示降低的密度, 也没有显示改善的断裂韧性。

[00136] 在本发明中公开的实施方案可以将化学计量过量的环氧树脂结合在酚固化的网状物中, 从而提供一种不同于调节增量剂/硬化剂比率的到达目标即特定的 M_c 或 T_g 的手段。尽管通过改变的路线制备出的网状物的很多物理性质相似, 但是在具有明显醚化程度的材料中观察到几种关键的差异。首先, 相比于使用相对刚性 THPE 固化剂的情况, 在这些材料中的 T_g 对于 M_c 变化的敏感性稍差, 尽管配方不同, 但是能够允许更密切地控制性质。伴随这些材料的更低密度的这种变化表明网状物的自由体积增加, 这还可能是所观察到的更大的断裂韧性和张力屈服值的因素。

[00137] 有利地, 在热固性配方中醚化的过量环氧树脂具有几种可能的优点。在一些实施方案中, 由于硬化剂相对于环氧树脂的成本典型更高, 因而可以实现经济上的益处。在其它实施方案中, 考虑到材料的性质, 即使具有非常高的交联密度, 这些醚化材料的在断裂前屈服的能力也将在一些应用中是有另外的益处的, 尤其是如果这种行为比如通过填料的结合和/或橡胶包含而得到提高。在本发明公开的组合物的其它优点包括提高的耐热性、改善的断裂韧性、更高的玻璃化转变温度等中的一种或多种。

[00138] 尽管所公开的内容包括有限数量的实施方案, 但是受益于本公开的本领域技术人员将意识到可以设计出不背离本公开的范围的其它实施方案。因此, 范围应当仅由后附的权利要求所限定。

图1 CEN 的示例性的 NMR 谱。(a) 反应的环氧甘油基的 NMR 归属的要点。左边是环氧化物的初始反应，而右边是醚化反应。
(b) 具有 20% 过量环氧树脂的 CEN 的 NMR 谱，BA/THPE =1.75。
(c) 仅使用树脂和 1B2MZ 催化剂制备的 CEN 的 NMR 谱。

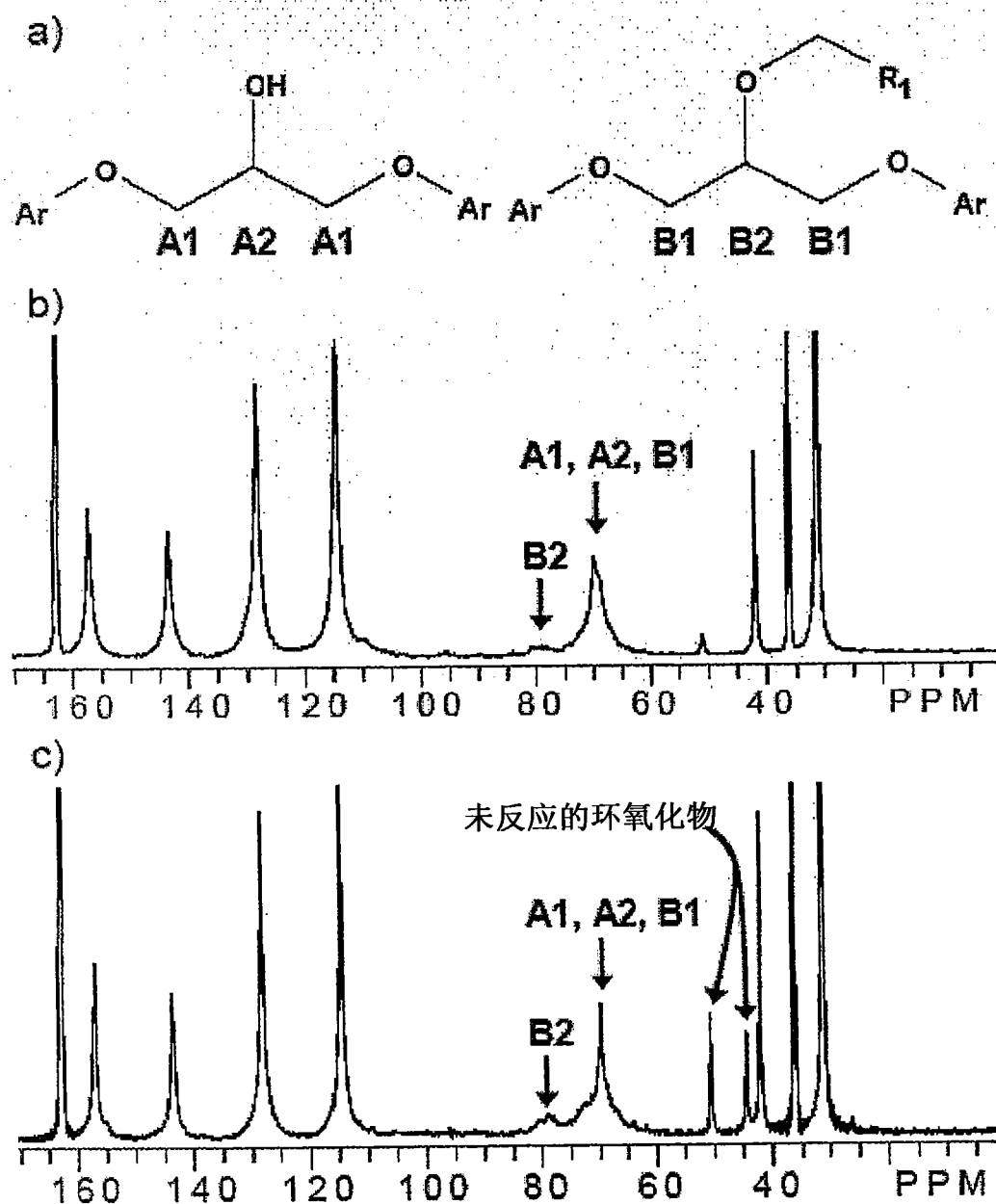


图 2. 由具有过量环氧树脂的板的 NMR 谱计算出的烷基醚支化水平

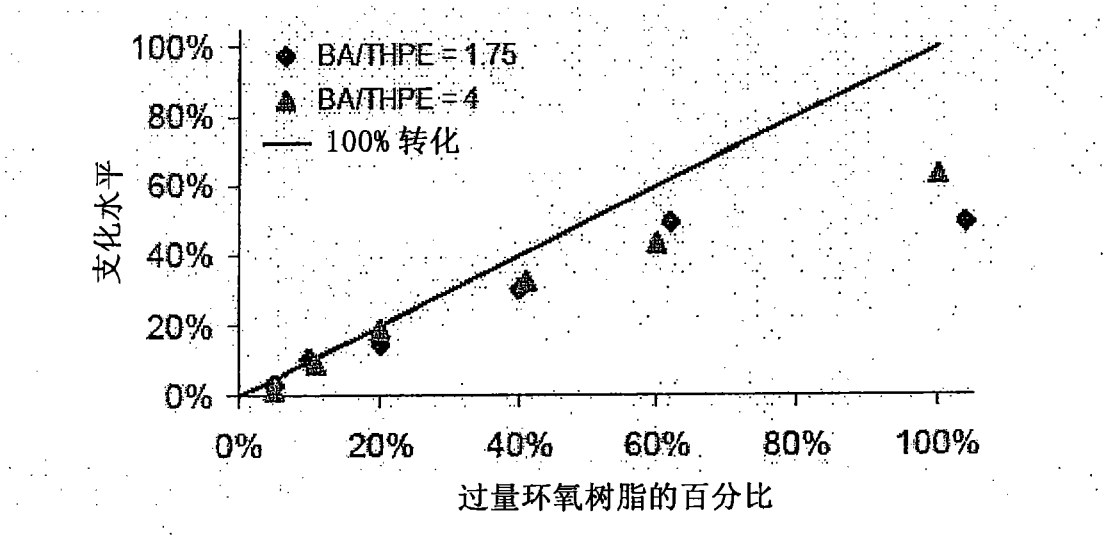


图 3. 具有 60% 的过量环氧树脂，在 200℃固化的 CEN 的动力学，BA/THPE=1.75

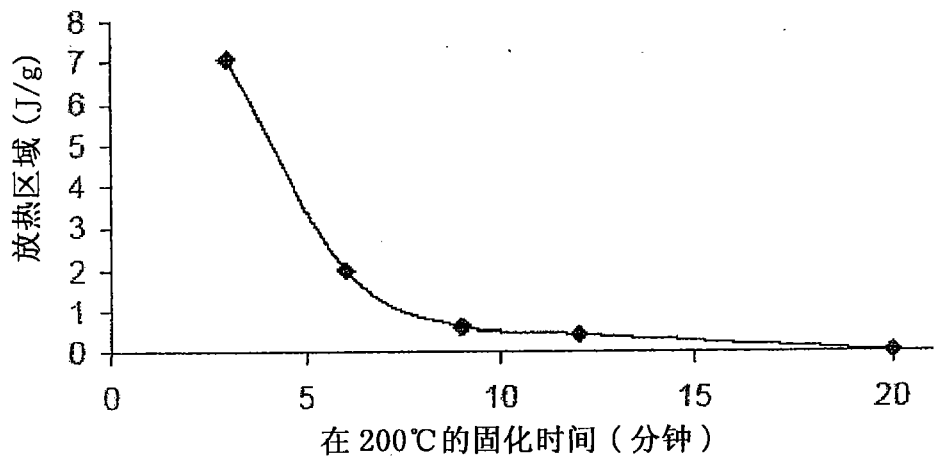


图 4. 对于通过 (a) DSC、(b) TMA 和 (c) DMTA 收集的数据, T_g 相对于 $1/M_c$ 的图

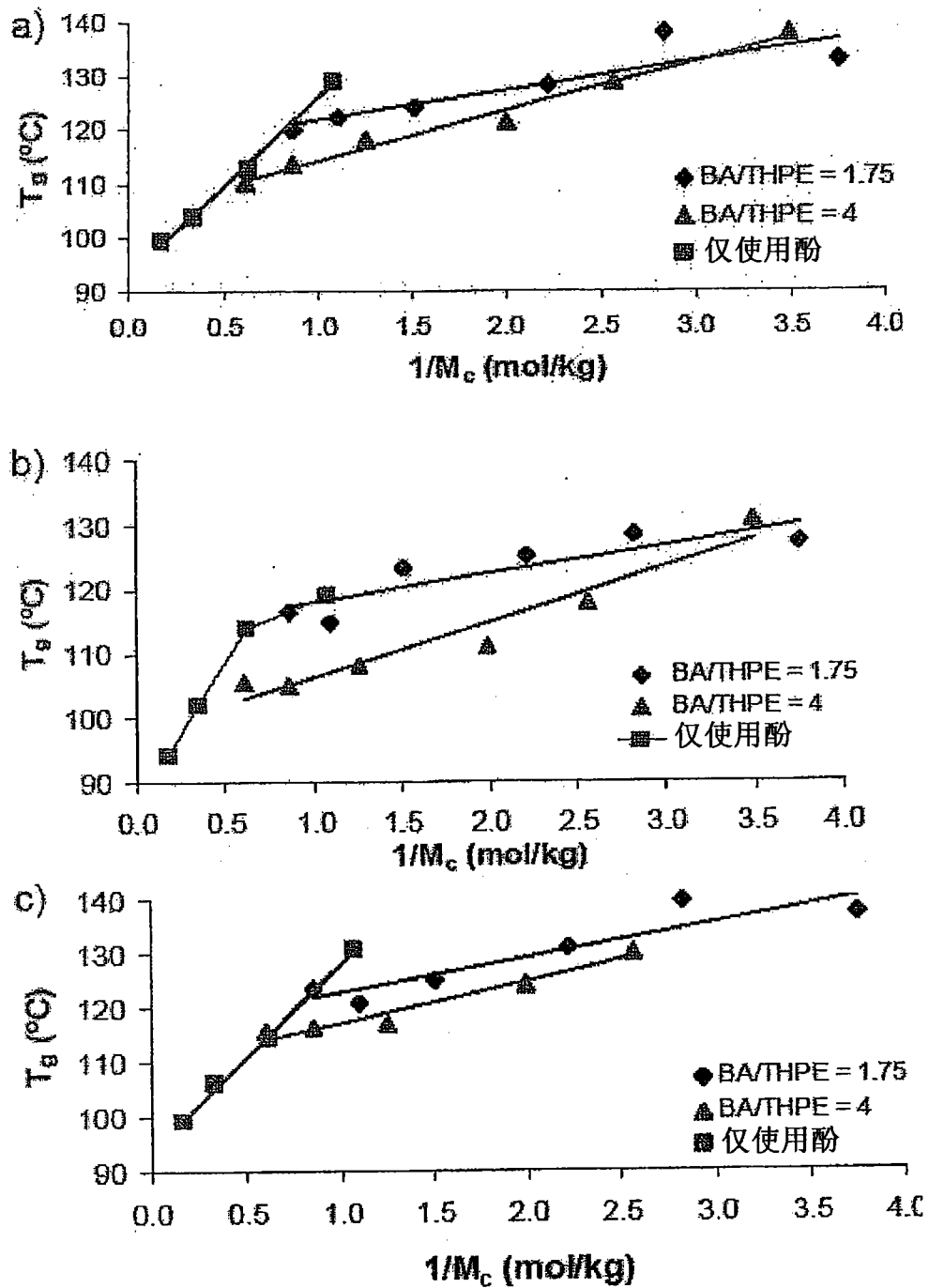


图 5. 环氧网状物的密度

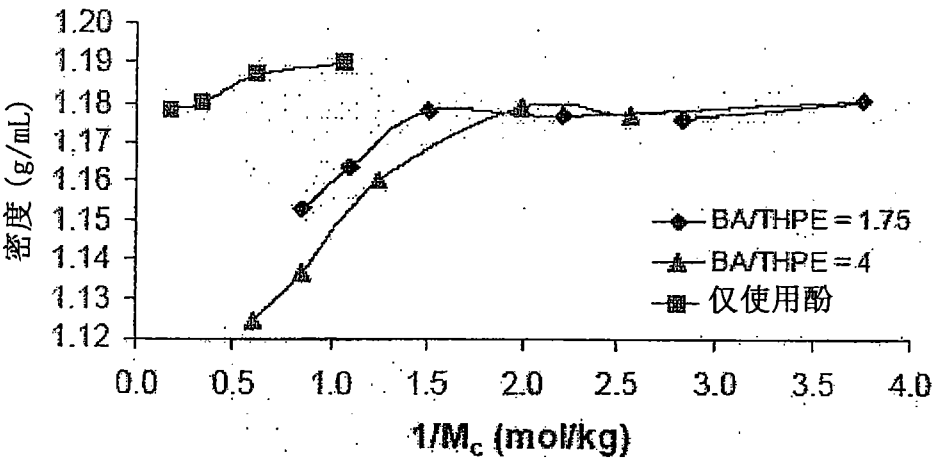


图 6. $T_g+40^{\circ}\text{C}$ 测量的 CEN 的 G'

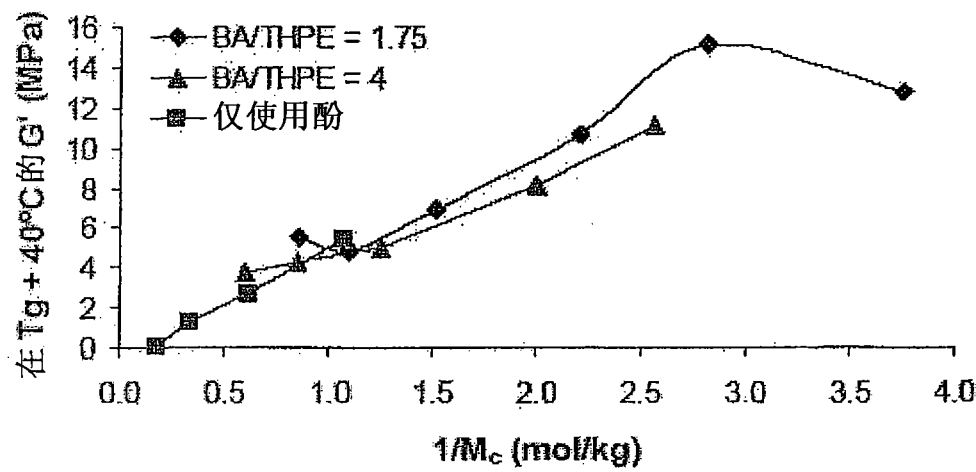


图 7. 对于 (a) 仅使用酚的 CEN 和 (b) 双酚 A/THPE 比率为 4 的 CEN 的系列, DMTA 的 $\tan \delta$ 曲线。从左到右, 是包含 (a) $\text{BA/THPE} = 0.63, 1.75, 4.00$ 和 8.69 , 以及 (b) 5%、11%、20%、41% 和 100% 过量环氧树脂的配方的曲线。

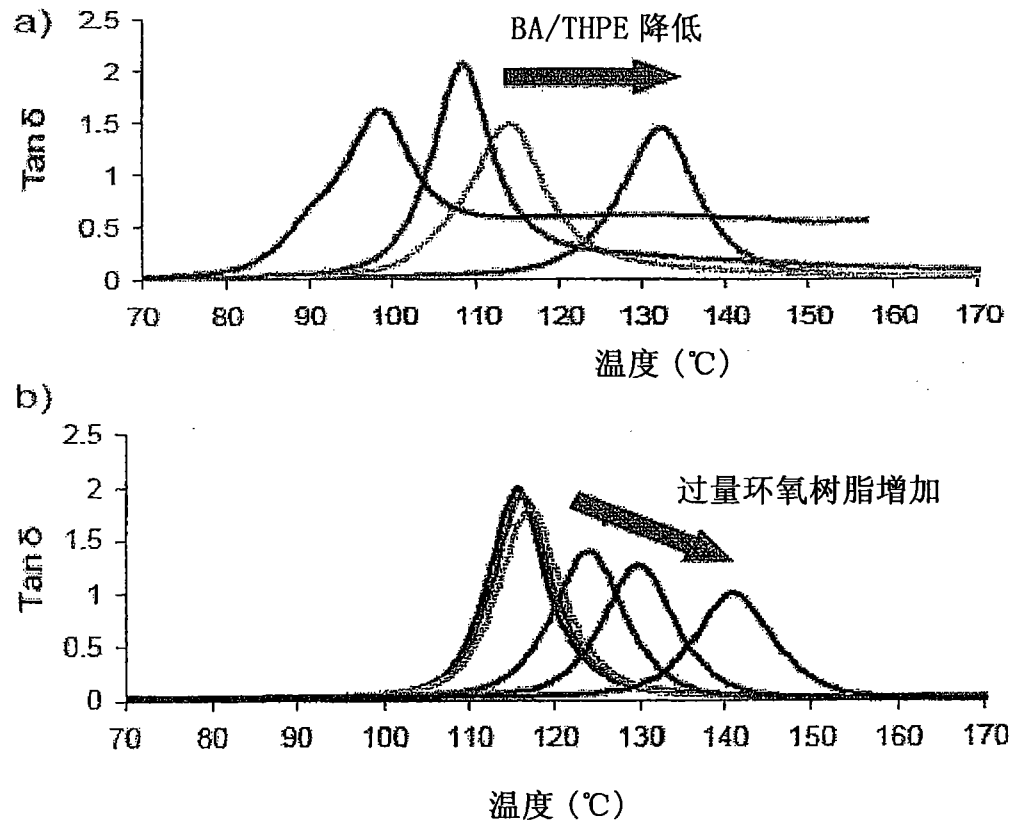


图 8. 通过 TMA 测试的 CEN 的降解温度

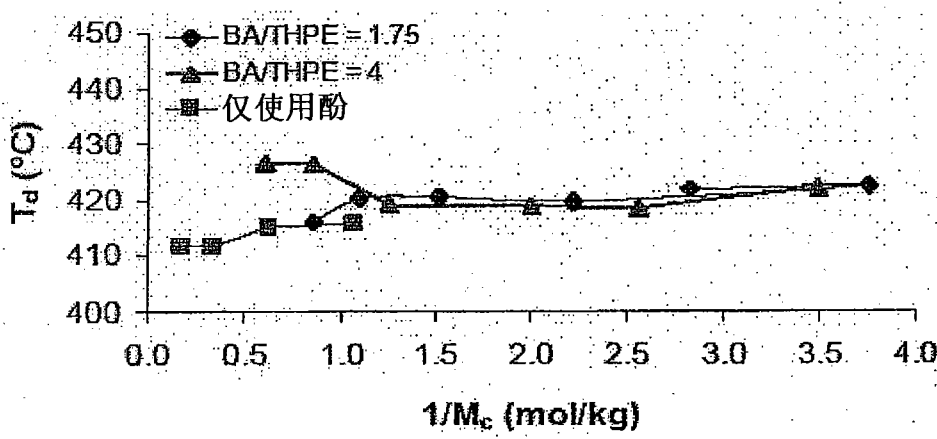


图 9. 在 (a) 橡胶状区域和 (b) 玻璃状区域中的 CTE

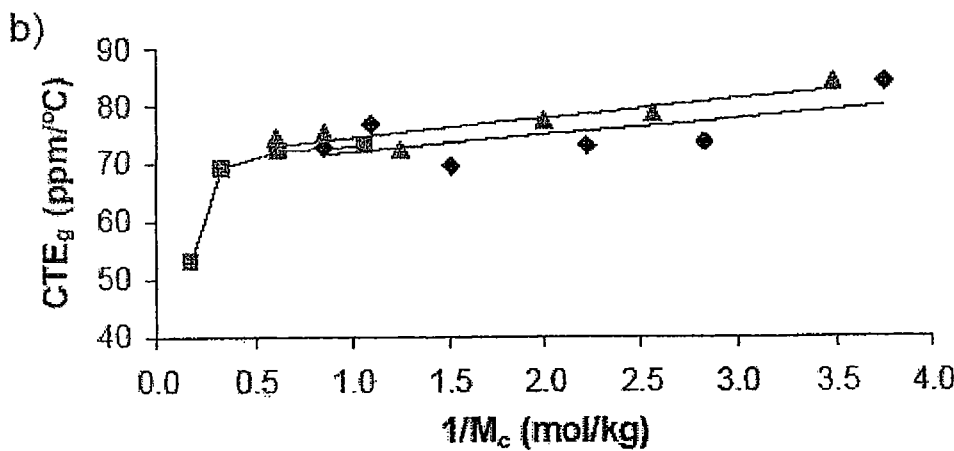
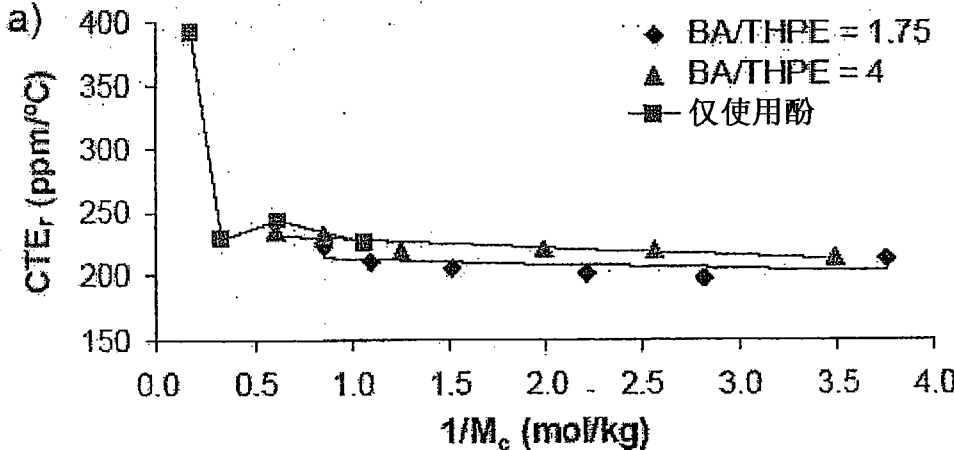


图 10. CEN 进行断裂韧性测试的结果

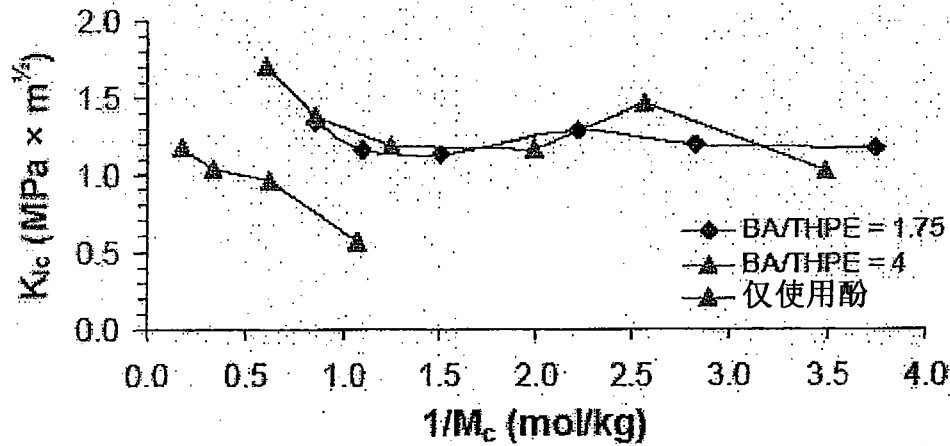


图 11. 仅使用酚的 CEN 的拉伸屈服

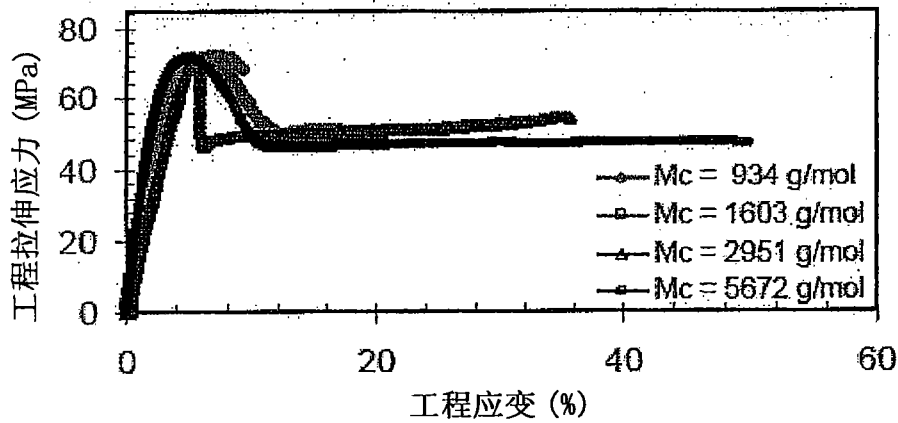


图 12. 所选定的 BA/THPE 比率为 4 的样品的拉伸屈服

